Ueber zwei structuridentische Dimethyluracile und Aufklärung der Constitution der δ Methylharnsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät, Sektion II., der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 3. Juli 1899 vom

Ing.-Chemiker **Emil Dietrich**

aus Hannover.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Hannover.

Druck von Gustav Jacob.

1899.

Seinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. **Behrend,**

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Inhalt.

Einleitung und theoretischer Teil . . . . . pag. 7

Experimenteller Teil:

I. Ueberführung von Dimethyluracil in Methylnitrouracil „ 10

A. Darstellung des Dimethyluracils . . . . . „ 10

B. „ „ Methylnitrouracils . . . . . „ 13

C. Vergleich zwischen den Methylnitrouracilen von *Lehmann* und *Dietrich* . . . . . „ 18

II. Darstellung des Trimethyluracils . . . . . „ 19

III. Ueber ein zweites Dimethyluracil und Aufklärung der Constitution der δ Methylharnsäure . . . . „ 21

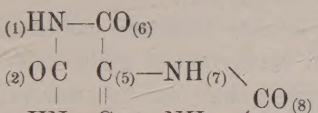
A. Darstellung eines zweiten Dimethyluracils . . . „ 21

B. Aufklärung der Constitution der beiden Dimethyluracile und der δ Methylharnsäure . . . . „ 23

Einleitung und theoretischer Teil.

Nachdem es *v. Loeben* gelungen war, analog der Harnsäuresynthese von *Behrend*,[1]) durch Condensation von Methylisodialursäure mit Harnstoff und concentrierter Schwefelsäure eine Methylharnsäure zu erhalten,[2]) blieb noch die Aufgabe zu lösen, die Constitution dieser Säure festzustellen.

Bei Beginn dieser Arbeit waren durch die Untersuchungen *Hill*'s, *Fischer*'s und *v. Loeben*'s 4 Monomethylharnsäuren bekannt, von denen *Hill*'s α Säure und *v. Loeben*'s δ Säure die Methylgruppe im Alloxanringe enthalten; jedoch war noch unbekannt, welche Säure das Methyl in Stellung 1 bez. 3 des *Fischer*'schen Harnsäureschemas[3]) enthält.



Inzwischen wies *Fischer* nach,[4]) dass *Hill*'s Säure eine 3-Methylharnsäure ist, und teilte gleichzeitig mit, dass er die 1-Methylharnsäure dargestellt habe. Dieselbe war aber ganz verschieden von *v. Loeben*'s Säure, und *Fischer* hielt deshalb die δ Methylharnsäure für ein Gemisch. Später hat *Fischer* dann durch Methylierung der Harnsäure eine Monomethylharnsäure[5]) gefunden, die er für identisch mit *v. Loeben*'s Säure hält und die wahrscheinlich 3-Methylharnsäure darstellt. Somit würden 2 stereoisomere 3-Monomethylharnsäuren existieren, also im Ganzen 5. Da die Theorie aber nur 4 Methylharnsäuren voraussehen lässt, hat die sichere Ermittelung der Constitution der δ Methylharnsäure um so grösseres Interesse, besonders als Fälle von Stereoisomerie in der Harnsäuregruppe noch unbekannt sind.

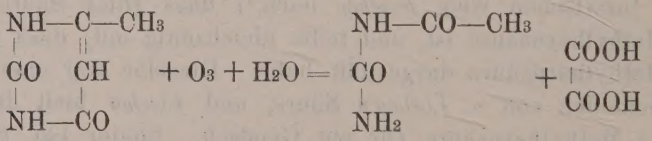
---

[1]) Ann. 251, 235.
[2]) „ 298, 184.
[3]) B. 30, 557.
[4]) „ 31, 1981.
[5]) „ 32, 462.

Aber auch hiervon abgesehen erschien eine Ermittelung der Constitution der δ Methylharnsäure auf einem von dem von *Fischer* eingeschlagenen ganz unabhängigen Wege interessant genug, um die Arbeit weiter fortzusetzen. Das Resultat meiner Untersuchungen ist, dass im Gegensatze zu *Fischer*'s Arbeiten *v. Loeben*'s Säure nicht als 3, sondern als 1-Methylharnsäure aufzufassen ist.

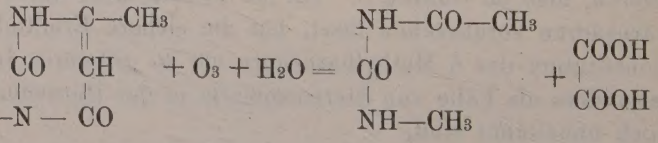
Um die Constitution der δ Methylharnsäure zu erforschen, wollte ich die Stellung des Methyls dieser Säure auf die im Dimethyluracil zurückführen. Die Erledigung der Aufgabe habe ich in der Weise in Angriff genommen, dass ich zunächst das durch Methylierung des Methyluracils entstehende Dimethyluracil [1]) in Methylnitrouracil überführte und mit dem Methylnitrouracil *Lehmann*'s,[2]) aus welchem *v. Loeben* die Methylharnsäure [3]) erhalten hatte, identificierte. Damit war die Frage nach der Constitution der δ Methylharnsäure auf die des Dimethyluracils zurückgeführt.

Die Constitution des letzteren sollte auf folgende Weise festgestellt werden: Methyluracil giebt nach *Behrend* [4]) bei der Oxydation mit Permanganat neben anderen Produkten hauptsächlich Acetylharnstoff und Oxalsäure.

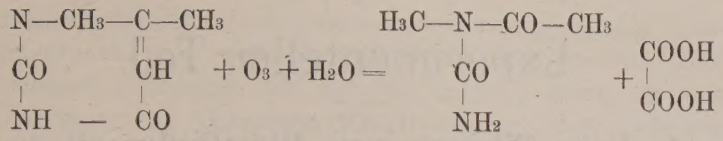


Dimethyluracil sollte nach Analogie Oxalsäure und Methylacetylharnstoff geben; letzterer musste identisch sein mit dem Methylacetylharnstoff von *Hofmann* [5]) oder isomer, in beiden Fällen war die Constitution des Dimethyluracils aufgeklärt.

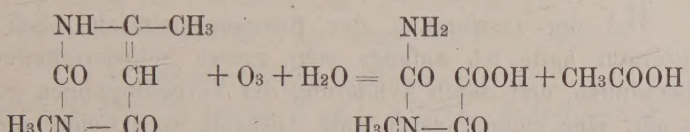
I.

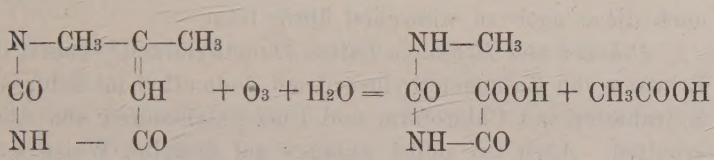


[1]) A. 253, 67 und 74.
[2]) „ 253, 77.
[3]) „ 298, 184.
[4]) „ 229, 29.
[5]) B. 14, 2725.

II. 

Jedoch bot sich mir eine unerwartete Schwierigkeit: die Oxydation verlief in anderer Richtung, da sich Methyloxalursäure bildete, deren Constitution noch nicht festgestellt ist.

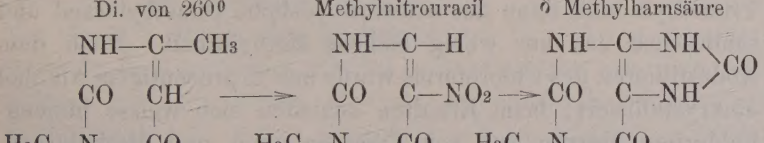
I. 

II. 

Ich machte nun die interessante Beobachtung, dass es ausser dem bereits bekannten Dimethyluracil, Schm. 220°, noch ein zweites methyliertes Methyluracil giebt vom Schm. 260°. Letzteres wurde bei der Oxydation mit Permanganat in *Hofmann*'s Methylacetylharnstoff gespalten, wodurch seine Constitution sicher gestellt ist, und in dieselbe Methyloxalursäure wie das bei 220° schmelzende Dimethyluracil. Aus der Identität der Methyloxalursäuren folgt aber die Structuridentität der beiden Dimethyluracile, welche somit, ebenso wie *v. Loeben*'s δ Methylharnsäure und *Fischer*'s 1-Methylharnsäure, als stereoisomer anzusehen sind.

Also:

Dimethyluracil von 220° =
Di. von 260°



Experimenteller Teil.

I. Ueberführung von Dimethyluracil in Methylnitrouracil.

A. Darstellung des Dimethyluracils.

Bei der Gewinnung des Ausgangsmaterials nach der Litteratur hatte ich anfangs sehr grosse Schwierigkeiten zu überwinden, erst durch Aenderung der Vorbedingungen gelang es mir, eine einigermassen gute Ausbeute zu erzielen, obwohl auch diese noch zu wünschen übrig lässt.

Behrend und *Hoffmann* hatten Dimethyluracil[1]) zuerst durch Erhitzen von Kaliummethyluracil mit Jodmethyl im Schiessofen, Extrahieren mit Chloroform und Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten. Auch ich stellte anfangs auf dieselbe Weise meinen Körper her. Zur Gewinnung des Kaliummethyluracils[2]) löste ich Methyluracil in concentrierter Kalilauge (1 : 2) auf; beim Erkalten schied sich das Salz aus, welches bei 170° getrocknet wurde. Diese krystallwasserfreie Substanz erhitzte ich nun mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl 3 Stunden bei 140° im Schiessofen; der Inhalt war fest und durch freies Jod braun gefärbt. Nach dem Abgiessen des unveränderten Jodmethyls wurde der Rückstand in Wasser gelöst, freies Jod durch einige Tropfen Soda gebunden, die Lösung eingedampft und die Substanz bei 105° getrocknet; ein Teil schmolz. Das gepulverte Produkt extrahierte ich im Drechsel- oder Soxhlet-Apparat mit Chloroform, wobei verschiedene Verbindungen in Lösung gingen, zunächst das leicht lösliche Trimethyluracil, dann das schwerer lösliche Dimethyluracil und schliesslich das nur wenig lösliche Methyluracil. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde aus 95 procentigem Alkohol umkrystallisiert; beim Erkalten schieden sich weisse blumenkohlartige Massen aus von Dimethyluracil und Methyluracil, während das leicht lösliche Trimethyluracil in Lösung blieb. Die Krystalle schmolzen bei etwa 190—200° und konnten, wenn viel Methyluracil vorhanden war, nur äusserst schwierig

[1]) A. 253, 67 und 74.
[2]) „ 229, 8.

durch sehr häufiges Umkrystallisieren gereinigt werden. Der Schmelzpunkt des reinen Dimethyluracils liegt bei 219—220°. Bedeutend erleichterte ich mir die Aufgabe, wenn ich beim Extrahieren mit Chloroform darauf achtete, dass möglichst wenig Methyluracil in Lösung ging. Zu diesem Zwecke bestimmte ich häufiger den Schmelzpunkt des Extraktes und unterbrach das Extrahieren, falls der Schmelzpunkt über 220° lag. So kürzte ich die Dauer des Extrahierens auf 5—6 Stunden ab, während ich zuerst Tage lang extrahiert hatte.

Ausbeute aus 40 g Kaliummethyluracil
= 4,5 g Dimethyluracil + ca. 8 g rohes Trimethyluracil,

die Theorie dagegen verlangt, falls sich kein Trimethyluracil und dementsprechend[1]) Methyluracil bilden würde: 34,1 g Dimethyluracil.

Dimethyluracil krystallisiert in schönen, weissen, bisweilen schwach bräunlichen, glasglänzenden Blättchen, die eine Grösse von 1 qcm erreichen können.

Um die Ausbeute an Dimethyluracil zu vermehren, und die Bildung von Trimethyluracil einzuschränken, suchte ich eine innigere Mischung von Jodmethyl mit Kaliummethyluracil zu erreichen, indem ich ein indifferentes Lösungsmittel und zwar Benzol hinzusetzte. Der Versuch wurde sonst wie der frühere ausgeführt: fein gepulvertes Kaliummethyluracil suspendierte ich in ca. 100 ccm Benzol und erhitzte 3 Stunden mit Jodmethyl im Autoclaven auf 140°. Die grösstenteils feste Masse war gelb gefärbt, ebenso das Benzol. Ein Teil der Substanz hatte sich in der Hitze gelöst und war beim Erkalten als lockeres Pulver wieder ausgefallen, während der andere Teil fest und zusammengebacken war. Nach dem Absaugen des Benzols wurde der Rückstand mit Chloroform extrahiert und aus 95 procentigem Alkohol umkrystallisiert wie oben. Es gelang mir bei dieser Methode schon durch 2—3 maliges Umkrystallisieren reines Dimethyluracil zu erhalten, während ich früher sehr häufig umkrystallisieren musste. Auch die Ausbeute war bedeutend besser, denn aus 40 g Kaliummethyluracil erhielt ich 7,7 g Dimethyluracil und 13 g rohes Trimethyluracil. Die Hälfte des letzteren war im Benzol

[1]) A. 229, 22.

gelöst und wurde durch Abdestillieren des Lösungsmittels fast rein erhalten. Die Bildung des Trimethyluracils ist also auch hier nicht vermieden, doch ist diese Methode der älteren vorzuziehen wegen der Einfachheit der Reinigung und der besseren Ausbeute.

Im Folgenden gebe ich noch die Versuche wieder, die ich anstellte, um die Ausbeute an Dimethyluracil zu erhöhen; jedoch waren alle erfolglos, so dass die Methode mit Benzol als die beste angesehen werden muss.

Zunächst versuchte ich eine Methode, welche *Fischer* bei der Methylierung der Harnsäure[1]) gute Dienste geleistet hat: ich schüttelte mehrere Stunden eine wässrige Lösung von Kaliummethyluracil mit Jodmethyl. Zu diesem Versuche wurden 5 g Kaliummethyluracil in 50 g Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Jodmethyl in gut verschlossener Flasche 24 Stunden am Schüttelapparate geschüttelt. Nach dieser Zeit war der Geruch von Jodmethyl verschwunden; eine anfänglich pulverige, dann aber krystallinisch gewordene Masse lag am Boden. Die alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisiert und schied nach dem Eindampfen auf die Hälfte Flüssigkeit 2,4 g Methyluracil aus. Aus der Mutterlauge konnte ich durch Eindampfen, Extrahieren mit Chloroform und Umkrystallisieren aus Alkohol nur 0,5 g unreines Dimethyluracil und 0,7 g rohes Trimethyluracil gewinnen.

Auch der Versuch, die Methylierung mit methylschwefelsaurem Kalium auszuführen, schlug fehl. Ich pulverisierte Kaliummethyluracil mit der berechneten Menge von methylschwefelsaurem Kalium und erhitzte $^1/_2$ Stunde im Oelbade auf 250°. Die Masse sinterte zusammen, es entstand eine hellbraune Färbung und eine deutlich krystallinische Masse, welche unter dem Mikroskope zum Teil aus wasserhellen Nadeln bestand. Beim Extrahieren mit Chloroform ging nur Methyluracil in Lösung.

Schliesslich machte ich noch den vergeblichen Versuch, durch Aenderung der Base eine bessere Ausbeute an Dimethyluracil zu gewinnen:

a. Das gallertige methyluracil Silber[2]) behandelte ich mit der gleichen Menge Alkohol, und ich erreichte so,

[1]) B. 32, 453.
[2]) A. 229, 9.

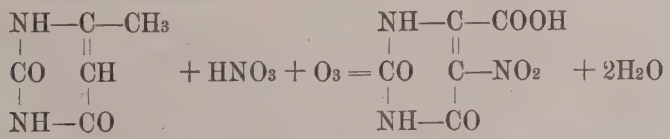
dass das Salz nach 2 Tagen krystallinisch wurde. Nach dem Absaugen deckte ich mit 50 procentigem Alkohol, dann mit 95 procentigem und schliesslich mit Aether ab und trocknete im Exsiccator. Das fein gepulverte Silbersalz wurde dann mit Jodmethyl verrieben und langsam am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Abdampfen und Extrahieren fand ich nur Methyluracil.

b. Durch doppelte Umsetzung aus Kaliummethyluracil und Bleiacetat in concentrierter Lösung erhielt ich Bleimethyluracil. Der weisse Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser abgedeckt, getrocknet und mit Jodmethyl im Schiessofen auf 140° erhitzt. Die von Bleijodid gelb gefärbte Masse löste ich in Wasser, filtrierte Bleijodid ab, dampfte ein und extrahierte mit Chloroform. Die Ausbeute aus 5 g Bleimethyluracil betrug 0,2 g Dimethyluracil.

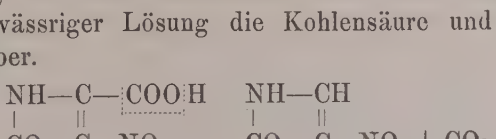
c. Auch mit Natriummethyluracil machte ich den Methylierungsversuch mit Jodmethyl im Schiessofen und erhielt fast dieselbe Ausbeute wie bei Kaliummethyluracil.

B. Darstellung des Methylnitrouracils.

Durch Behandeln von Methyluracil mit Salpeter-Schwefelsäure hatte *Behrend*[1]) Nitrouracilcarbonsäure erhalten, welche, mit Kalihydrat versetzt, das schwer lösliche Kaliumsalz dieser Carbonsäure abschied.

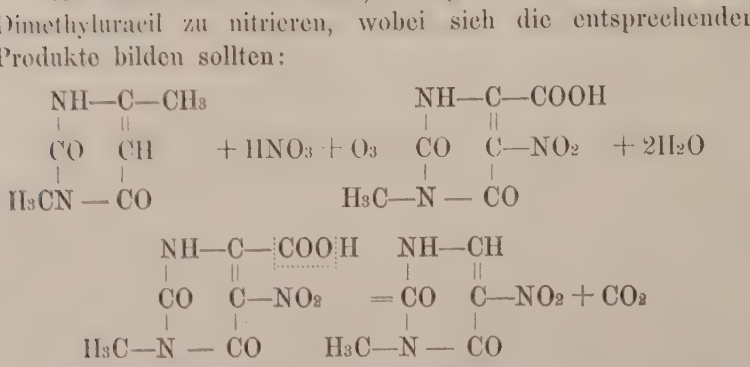


Bei 130° gab das Salz Kohlensäure ab, und Nitrouracilkalium blieb zurück; die freie Carbonsäure verlor aber schon beim Kochen in wässriger Lösung die Kohlensäure und ging in Nitrouracil über.



[1]) A. 251, 238.

Ich hatte nun die Absicht, analog diesem Vorgange, auch Dimethyluracil zu nitrieren, wobei sich die entsprechenden Produkte bilden sollten:



Das Methylnitrouracil wollte ich dann, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, mit dem *Lehmann*'schen Körper identificieren, um damit die Frage nach der Stellung des Methyls in der δ Methylharnsäure, die aus dem *Lehmann*'schen Körper dargestellt wurde, auf die nach der Stellung des Methyls im Dimethyluracil zurückzuführen.

Die Nitrierung ging nicht so glatt von statten wie beim Methyluracil, führte aber schliesslich nach Ueberwindung einiger Schwierigkeiten zu dem gewünschten Ziele: 5 g Dimethyluracil versetzte ich mit einem Gemisch von 9 ccm concentrierter Schwefelsäure und 18,5 ccm grüner Salpetersäure, d. h. roher Salpetersäure von 1,4 sp. G., welche mit Salpetrigsäureanhydrid gesättigt war. Sofort färbte sich die Flüssigkeit dunkel durch die entstehenden Stickoxyde und rote Dämpfe entwichen; die Reaction war aber in der Kälte unvollständig, ausser wenn sehr starke und frisch bereitete grüne Salpetersäure angewendet wurde. Hatte die Säure dagegen schon länger gestanden, so war etwas Erwärmen nötig; die Reaction verlief dann sehr stürmisch. Ich fand es empfehlenswert, bei allzu heftiger Einwirkung zu kühlen, da sich die entstehenden Nitrierungsprodukte sonst zum Teil zersetzen. Die farblos gewordene Flüssigkeit wurde sofort in 32,5 g Wasser gegossen und allmählich 6,25 g Kalihydrat zugefügt. Ich erwartete nun, dass sich, wie es beim Methyluracil der Fall war, analog methylnitrouracilcarbonsaures Kalium ausscheiden würde, aber kein Niederschlag entstand. Zwei Gründe lassen sich hierfür vorbringen: entweder war das carbonsaure Salz viel leichter löslich als die nicht methylierte Verbindung, oder es hatte sich

das erwartete Salz überhaupt nicht gebildet. Um nun die leicht löslichen Nitrierungsprodukte zu erhalten, war es erforderlich, die anorganischen Salze fortzuschaffen. Zu diesem Zwecke wurde mit Kalihydrat neutralisiert, wobei die vorher gelbe Flüssigkeit sich rotbraun färbte und ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Kaliumsulfat ausfiel. Das Filtrat des Sulfates behandelte ich weiter mit einem grossen Ueberschusse von abs. Alkohol, etwa der 6fachen Menge der vorhandenen Flüssigkeit, um noch die übrigen anorganischen Salze auszufällen. Wieder entstand ein Niederschlag von anorganischen Salzen frei von organischer Substanz. Das Filtrat enthielt nun kein Kaliumsulfat mehr, war aber salpetersäurehaltig und wurde im Vacuum über concentrierter Schwefelsäure verdunstet, da es sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade zersetzt haben würde. Beim Aufnehmen des rötlichbraun gefärbten Rückstandes mit wenig Wasser blieb ein Teil ungelöst und zwar um so mehr, je stürmischer die Nitrierung verlaufen war. Diesen ungelösten Teil krystallisierte ich aus heissem Wasser um und erhielt beim Erkalten schöne rotbraun gefärbte Nadeln, welche bei 110° verwitterten und bei 255—256° schmolzen. Der Körper ist identisch mit dem unten beschriebenen Methylnitrouracil, und kann sich nur durch Zersetzung des methylnitrouracilcarbonsauren Kalium gebildet haben, welches, wie unten gezeigt wird, die Kohlensäure schon unter 100° abgiebt. Aus je 5 g Dimethyluracil wurden so erhalten:

bei gutem Kühlen bei der Nitrierung nur wenig Methylnitrouracil,
bei langsamem Nitrieren 0,53 g „
durch sehr starke frische Salpetersäure 0,68 g „

Das Filtrat des Methylnitrouracils untersuchte ich weiter. Aller Wahrscheinlichkeit nach hatte sich das Dikaliumsalz der Carbonsäure gebildet, welches ich durch etwas mehr als 1 Molekül Salzsäure, auf das angewandte Dimethyluracil berechnet, in das saure carbonsaure Kalium verwandelte. Die anfangs rötlichbraune Lösung wurde hierdurch gelb gefärbt, aber es entstand kein Niederschlag; erst beim Eindunsten im Vacuum schieden sich aus sehr concentrierter Lösung schön ausgebildete, derbe, bis 5 mm grosse, durchsichtige, gelbe Krystalle aus, flache monokline Prismen, die an der Luft leicht verwitterten. Die Ansicht, dass die Krystalle, analog dem nitrouracilcarbonsauren Kalium, aus methylnitrouracilcarbon-

saurem Kalium beständen, fand ich nicht bestätigt, denn der Kaliumgehalt und der Verlust an Kohlensäure + Wasser entsprach nicht der Formel $KC_6H_4N_3O_6 + H_2O$, sondern annähernd einem Salze von der Zusammensetzung $K_2C_6H_4N_4O_9 + H_2O$. Die Differenz entspricht einem Molekül Kaliumnitrat.

Das Salz wurde bei 115° getrocknet.

I. 0,26135 g : 0,04495 g $H_2O + CO_2$ und 0,1192 g K_2SO_4
II. 0,0629 g : 0,01105 g $H_2O + CO_2$ und 0,02915 g K_2SO_4

Gefunden			Berechnet für
I	II		$K_2C_6H_4N_4O_9 + H_2O$
17,20	17,56	$H_2O + CO_2$	16,6 %
20,44	20,76	K	20,96 %

Eine Wasserbestimmung allein zu machen ist nicht möglich, weil schon unter 100° die Kohlensäure fortgeht; bei 115° sind Wasser und Kohlensäure vollständig ausgetrieben, und die anfangs gelbe Farbe ist in eine mattrote übergegangen.

Die entstandene Verbindung ist wahrscheinlich ein Doppelsalz von Kaliumnitrat und methylnitrouracilcarbonsaurem Kalium. Für diese Annahme spricht: mit Eisenoxydulsulfat und concentrierter Schwefelsäure tritt die bekannte intensive Salpetersäurereaction auf, während weder methylnitrouracilcarbonsaures Kalium, noch nitrouracilcarbonsaures Kalium eine solche geben; ferner entsteht beim Umkrystallisieren aus Wasser methylnitrouracilcarbonsaures Kalium, offenbar infolge eines Zerfalles des Doppelsalzes. Wurde nämlich diese Verbindung vorsichtig mit wenig Wasser auf 50° erhitzt, so ging sie in Lösung, und beim Erkalten schieden sich dann neben dem früheren Doppelsalze (Analyse II) kleine, bis 2 mm grosse, undurchsichtige, schwach gelbliche Knollen aus. Das unveränderte Doppelsalz wurde durch nochmaliges Umkrystallisieren aus wenig Wasser von 50° völlig in die Knollen verwandelt. Die letzteren stellen methylnitrouracilcarbonsaures Kalium dar. Durch die leichte Ueberführbarkeit des Doppelsalzes in das carbonsaure Kalium lassen sich auch die schlechten Resultate in obigen Analysen erklären.

Die Analyse der Knollen:

I. 0,2529 g : 0,0592 g $H_2O + CO_2$ und 0,07915 g K_2SO_4
II. 0,13255 g : 0,0306 g $H_2O + CO_2$ und 0,04235 g K_2SO_4

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$KN_3H_4C_6O_6 + H_2O$
$H_2O + CO_2$	23,40	23,08	22,87 %
K	14,03	14,32	14,39 %

Auch beim carbonsauren Kalium zeigte es sich, dass Kohlensäure schon unter 100° entwich, weshalb auch hier eine Wasserbestimmung allein nicht auszuführen ist. Beim Trocknen bei 100° entstand hier ebenso wie beim Doppelsalze eine mattrote Färbung. Erhitzte ich die wässrige Lösung des carbonsauren Kalium zum Sieden, so wurde Kohlensäure unter Schäumen abgegeben, und es bildete sich, analog dem nitrouracil Kalium, methylnitrouracil Kalium.

$$KN_3H_4C_6O_6 - CO_2 = KN_3H_4C_5O_4.$$

Zur Darstellung des Methylnitrouracils löste ich das methylnitrouracil Kalium in heissem Wasser und fügte wenig Salzsäure zu; beim Erkalten schieden sich schöne, stark lichtbrechende, rötlich braun gefärbte Nadeln oder Prismen aus, welche, bei 110° getrocknet, nach vorherigem Erweichen bei 255—256° schmolzen. Methylnitrouracil giebt sein Molikül Krystallwasser schon bei 105° ab und verwittert. Aus verdünnter Lösung kann man bis 2 cm lange Nadeln erhalten, aus concentrierter dagegen kurze compacte Prismen. Diese letzteren zerfallen allmählich zu Krystallmehl, welches denselben Wassergehalt hat wie die Nadeln.

Analyse des Methylnitrouracils:

I. 0,2373 g verloren bei 140° = 0,02315 g H_2O
II. 0,15055 g „ „ 140° = 0,01465 g H_2O
III. 0,1824 g krystallwasserfreie Substanz: 0,2359 g CO_2 + 0,0526 g H_2O
IV. 0,29495 g „ „ 63 cm ^3N bei 14,5° und 756 mm

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	1 Mol. Krystallwasser
9,75	9,73	9,53

	Gefunden		Berechnet für
	III.	IV.	$C_5H_5N_3O_4$
C	35,27	—	35,09 %
H	3,20	—	2,92 %
N	—	24,93	24,93 %

Da die Isolierung der Zwischenprodukte bei der Darstellung des Methylnitrouracils sehr umständlich ist, so arbeitet man am besten direct auf das Endprodukt hin. Nach dem Nitrieren neutralisierte ich wie oben mit Kalilauge, filtrierte Kaliumsulfat ab, behandelte das Filtrat mit einem grossen Ueberschusse von Alkohol und dampfte das von Kaliumsulfat befreite Filtrat auf dem Wasserbade ein. Hierdurch spaltete das methylnitrouracilcarbonsaure Kalium die Kohlensäure ab und methylnitrouracil Kalium blieb zurück. Das in heissem Wasser gelöste Salz wurde dann mit Salzsäure angesäuert und schied beim Erkalten die charakteristischen Nadeln von Methylnitrouracil aus.

Ausbeute aus 5 g Dimethyluracil = 1,9 g Methylnitrouracil
= 38 % der Theorie.

C. Vergleich zwischen *Lehmann*'s und *Dietrich*'s Methylnitrouracil.

Mein Methylnitrouracil erwies sich als identisch mit dem *Lehmann*'schen Körper,[1]) welcher durch Erhitzen von Jodmethyl mit Kaliumnitrouracil dargestellt war. Die Gleichheit der beiden Körper wurde bewiesen:

1) durch den Schmelzpunkt,
2) durch die Löslichkeit in Wasser.

Beide Körper trocknete ich bei 140°, um das Krystallwasser vollständig zu entfernen, befestigte sie nebeneinander am Thermometer und bestimmte den Schmelzpunkt; sie schmolzen beide, nach vorherigem Erweichen bei 250°, zu gleicher Zeit bei 256—257°.

Um die Löslichkeit der beiden Methylnitrouracile zu bestimmen, befreite ich durch strömenden Wasserdampf zwei gut gereinigte Stöpselflaschen von den löslichen Alkalien und füllte in die eine etwa 1 g Substanz von *Lehmann* mit 70 g Wasser und in die andere ebenso 1 g von meiner Substanz. 24 Stunden wurden die beiden nebeneinander bei einer Temperatur von 25° im *Ostwald*'schen Thermostaten gedreht. Darnach pipettierte ich 25 ccm ab, filtrierte möglichst schnell durch ein kleines Filter, welches vorher mit der Lösung angefeuchtet war, in eine Platinschale und wog. In ca. 2 Minuten

[1]) A. 253, 78.

nahm das Gewicht um 20 mg ab, ein geringfügiger Fehler, der hier nicht in Betracht kommt. Nach dem Abdampfen und Trocknen bei 140° wog ich den Rückstand.

Körper von *Lehmann*				von *Dietrich.*
I. Nach 24 stündiger Digestion:				
24,975 g	Lösung — 0,0426 g	$C_5H_5N_3O_4$		24,973 g — 0,0428 g
100 g	„ — 0,1710 g	„		100 g — 0,1716 g
II. Nach 48 stündiger Digestion:				
24,982 g	— 0,0428 g			24,984 g — 0,043 g
100 g	— 0,1716 g			100 g — 0,1724 g

Nach 24 stündiger Digestion war also die Sättigung erreicht.

Diese beiden Versuche zeigen hinreichend die Identität der beiden Methylnitrouracile an.

II. Darstellung des Trimethyluracils.

Bei der Methylierung des Methyluracils entstehen[1]) neben Dimethyluracil stets reichliche Mengen von Trimethyluracil. Da es ursprünglich meine Absicht war, die letztere Verbindung als Ausgangsmaterial für weitere Versuche zu benutzen, so habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um den Körper in möglichst guter Ausbeute zu gewinnen.

Wenn man den Chloroformextrakt des rohen Methylierungsproduktes (pag. 10) behufs Gewinnung des Dimethyluracils aus Alkohol umkrystallisiert, so bleibt das Trimethyluracil in den Mutterlaugen. Durch Behandeln des Verdampfungsrückstandes mit Alkohol versuchte ich reines Trimethyluracil darzustellen; jedoch waren meine Versuche vergeblich, denn selbst durch sehr häufiges Umkrystallisieren konnte ich kein reines Produkt, welches bei 109° schmilzt, erhalten. Leicht gelang mir dagegen diese Reinigung durch Extrahieren des rohen Trimethyluracils mit Aether im Drechsel- oder Soxhlet-Apparate und nachfolgendes Umkrystallisieren aus Alkohol. Aether I ist hierzu nicht zu verwenden, weil der Körper

[1]) A. 229, 22.

zu schwer gelöst wird, dagegen geht mit Aether II nach 4—5 stündigem Extrahieren sämtliches Trimethyluracil in Lösung. Auch Dimethyluracil wird allmählich gelöst, und ich gebrauchte daher die Vorsicht, nur so lange zu extrahieren, bis der Schmelzpunkt des Extraktes über 110° lag. Der getrocknete Aetherextrakt, welcher etwa bei 100—105° schmolz, war nach 2—4 maligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol rein. Die Krystalle bestehen aus grossen, durchsichtigen, farblosen, compacten Blättchen vom Schmelzpunkt 109—110°.

Eine andere Reinigung suchte ich durch Benzol zu erreichen. Bei der Darstellung des Dimethyluracils in Gegenwart von Benzol (pag. 11) hatte ich gefunden, dass sich fast reines Trimethyluracil in dem Lösungsmittel befand. Dieses suchte ich zur Reinigung zu verwenden, indem ich die rohen Methylierungsprodukte, ohne erst mit Chloroform zu extrahieren, direct mit Benzol auskochte. Das Verfahren ist aber zu umständlich, weil Trimethyluracil nur sehr schwer von Benzol gelöst wird; durch Umkrystallisieren des rohen Körpers aus Benzol konnte ich kein reines Produkt gewinnen.

Ausser der Darstellung des Trimethyluracils im Autoclaven gelang mir die Gewinnung dieses Körpers noch durch Erhitzen von Kaliummethyluracil mit Jodmethyl in wässrig-alkoholischer und in wässriger Lösung:

a. 1 Molekül Methyluracil löste ich in der Hitze in 2 Molekülen concentrierter Kalilauge 1 : 2, liess auf etwa 70° erkalten und setzte die 10fache Menge an 95procentigem Alkohol zu. Sofort schied sich ein dicker Brei von Kaliummethyluracil aus. Nach Zusatz von 2 Molekülen Jodmethyl wurde langsam am Rückflusskühler erhitzt, so dass kein Jodmethyl entwich; Kaliummethyluracil löste sich allmählich, und es entstand eine farblose neutrale Lösung, die eingedampft, bei 105° getrocknet und mit Chloroform extrahiert wurde. Die Trennung von Dimethyluracil und Trimethyluracil geschah dann weiter mit Aether und Alkohol wie oben.

Ausbeute aus 10 g Methyluracil : 5 g Trimethyluracil.

b. Um eine bessere Ausbeute zu erhalten, modificierte ich den Versuch a: 10 g Methyluracil wurden mit 100 g

95 procentigem Alkohol + 8 g Wasser + 25 g = 2 Moleküle Jodmethyl langsam am Rückflusskühler erhitzt und allmählich aus einem Tropftrichter 2 Moleküle Kalilauge 1 : 2 zugegeben. Nach völliger Methylierung dampfte ich ein, trocknete, extrahierte u. s. w. wie bei a. Die Ausbeute war ebenso wie beim vorigen Versuche.

c. Eine ausgezeichnete Ausbeute erzielte ich dagegen, wenn ich anstatt 2 Moleküle Jodmethyl im Versuche a 3 Moleküle und ebenso 3 Moleküle Kalilauge 1 : 2 anwendete. Die Ausführung des Versuches war sonst wie bei a. Die Ausbeute aus 5 g Methyluracil betrug 4,05 g reines und 0,25 g unreines Trimethyluracil.

d. Die Methylierung nur in wässriger Lösung ohne Alkohol auszuführen ist gleichfalls empfehlenswert. Bei diesem Versuche löste ich 5 g Methyluracil in 100 g Wasser, liess erkalten, fügte $2^1/_2$ Moleküle Jodmethyl zu und erhitzte unter Zutröpfeln von $2^1/_2$ Molekülen Kalilauge 1 : 2 langsam am Rückflusskühler. Die weitere Behandlung war wie unter a. Aus 5 g Methyluracil erhielt ich etwa 2,75 g Trimethyluracil.

III. Ueber ein zweites Dimethyluracil und Aufklärung der Constitution der ϑ Methylharnsäure.

A. Darstellung eines zweiten Dimethyluracils.

Beim Umkrystallisieren des rohen Dimethyluracils aus Alkohol erhält man aus den Mutterlaugen ein bei etwa 190—230° schmelzendes Produkt, aus welchem durch sehr häufiges Umkrystallisieren mit Alkohol kein reines Produkt mehr gewonnen werden kann. Ich war nun der Ansicht, dass als Verunreinigung noch Methyluracil vorhanden war und suchte demgemäss die Substanz aus heissem Wasser, in welchem Dimethyluracil leicht, Methyluracil aber schwer löslich ist, umzukrystallisieren. Beim Erkalten schieden sich eigentümliche ausgezackte Blättchen aus vom Schmelzpunkte 258—260°, die beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser, in welchem sie

schwer löslich waren, als glasglänzende, farblose, kurze aber dicke Prismen vom Schmelzpunkte 260—262° ausfielen; Methyluracil kann dieses nicht sein, da es nicht schmilzt. Diese unerwartete Entdeckung ist von grösster Bedeutung, denn die Analyse ergab, dass ein Isomeres vom Dimethyluracil vorlag, wodurch ich nachher die Constitution der ὸ Methylharnsäure beweisen konnte.

I. 0,1520 g : 0,2878 g CO_2 und 0,0784 g H_2O
II. 0,27805 g : 48,4 cm ^{3}N bei 13° und 753,5 mm Druck
III. 0,2511 g : 43,4 cm ^{3}N bei 13° und 753,5 mm Druck

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_8N_2O_2$
C	51,63	—	—	51,43
H	5,73	—	—	5,71
N	—	20,38	20,24	20,00

Um einer Verwechselung der beiden Dimethyluracile vorzubeugen, nenne ich im Folgenden nach der Reihenfolge der Entdeckungen den bei 220° schmelzenden Körper α Dimethyluracil und den bei 260° schmelzenden β Dimethyluracil.

Zur Darstellung der β Verbindung eignet sich das Verfahren im Autoclaven nicht, da sich hierbei fast nur der α Körper bildet; dagegen erhielt ich durch das Methylieren in alkoholisch-wässriger Lösung, welches ich bei der Darstellung des Trimethyluracils beschrieben habe, mehr von der β Verbindung. Die Ausführung der Versuche geschah ebenso wie beim Trimethyluracil, nur wurde die Reinigung der rohen Methylierungsprodukte etwas abgeändert: Ich krystallisierte den schwer löslichen Teil des Chloroformextraktes, welcher bei etwa 200—230° schmolz, nicht mit Alkohol um, sondern direct mit Wasser und erhielt so nach 1- bis 2maligem Umkrystallisieren das reine β Dimethyluracil. Die Mutterlauge des β Körpers dampfte ich ein und gewann daraus durch Behandeln mit Alkohol α Dimethyluracil. Der in Chloroform leicht lösliche Teil, welcher besonders Trimethyluracil und weniger α Dimethyluracil enthält, wurde nach dem Abdestillieren des Chloroforms durch Aether und Alkohol gereinigt wie früher (pag. 19).

Da meine Versuche beim Trimethyluracil gezeigt hatten, dass, je mehr Jodmethyl angewendet, desto mehr Trimethyl-

uracil gewonnen wurde, so musste bei weniger Jodmethyl offenbar mehr von der β Verbindung entstehen. Meine diesbezüglichen Versuche waren von Erfolg begleitet.

Ausbeuten aus je 40 g Methyluracil:

			Tri.	α Di.	β Di.
I.	beim Methylieren mit	$2^1/_2$ Mol. Jodmethyl	20 g	?	3,2 g
II.	„	2 „	18	4	4,5
III.	„	$1^1/_2$ „	14,25	4,8	5,25
IV.	„	1 „	13	6	7,2
V.	„	1 „	12	6	7,5

Bei dem letzten Versuche waren nur 25,5 g Methylierungsprodukte aus 40 g Methyluracil gefunden, daher musste sich noch viel Methyluracil in den in Chloroform unlöslichen Methylierungsrückständen befinden. Durch Auslaugen der letzteren mit warmem Wasser gelang es mir auch 8 g Methyluracil zu erhalten.

B. Aufklärung der Constitution der Dimethyluracile und der δ Methylharnsäure.

Um die Stellung der Methylgruppe im α Dimethyluracil aufzuklären wurde der Körper der Oxydation*) mit Permanganat unterworfen nach Analogie der Oxydation des Methyluracils.[1]) (Vgl. Einleitung.)

5 g der α Verbindung wurden in 50 g Wasser suspendiert, die berechnete Menge Permanganat als 5procentige Lösung in kleinen Portionen und unter häufigem Schütteln zugegeben, und nach völliger Oxydation der Braunstein mit dem Pukallfilter abgesaugt, wodurch eine schnelle Filtration erreicht wurde. Die schwach alkalische Flüssigkeit neutralisierte ich mit einigen Tropfen Salzsäure und dampfte auf 20 ccm ein. Nur eine geringe Menge eines schwerlöslichen Körpers schied sich aus, der bei 270° noch nicht schmolz; auf keinen Fall ist dieses Methylacetylharnstoff, da dieser bei 180° schmilzt. Eine Analyse konnte infolge der geringen Menge Substanz nicht gemacht

*) Anmerkung: Die Oxydation ist bereits von Herrn *Porter* im Laboratorium des Prof. *Behrend* ausgeführt. Da derselbe verhindert war, die Untersuchung zu Ende zu führen, so habe ich dieselbe auf Veranlassung des Prof. *Behrend* fortgesetzt.

[1]) A. 229, 29.

werden. Ich dampfte nun weiter auf 10 ccm ein, aber der erwartete Methylacetylharnstoff schied sich sonderbarerweise nicht aus. Beim Behandeln der Lösung mit Salzsäure fiel ein feinkrystallinischer Niederschlag nieder, der durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus Wasser, durch welches er leicht gespalten wird, gereinigt werden kann. Der Körper zersetzte sich beim Bestimmen des Schmelzpunktes je nach der Art des Erhitzens verschieden bei 180—190°.

Analyse der Substanz: [1])

I. 0,2075 g : 33,2 cm ^{3}N bei 3,7° und 755 mm Druck
II. 0,1912 g : 0,2305 g CO_2 und 0,0773 g H_2O

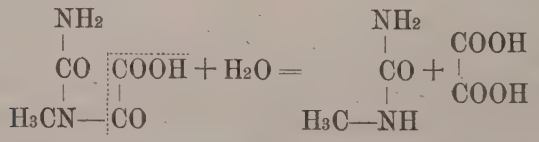
	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_6O_4N_2$
N	19,54	—	19,18 %
C	—	32,92	32,84 %
H	—	4,49	4,11 %

Der entstandene Körper besitzt daher nicht die Zusammensetzung des Methylacetylharnstoffs, sondern der Methyloxalursäure, was dadurch zu erklären ist, dass die Oxydation in anderer als der erwarteten Richtung verlaufen war. (Vgl. Einleitung.)

Die Ausbeuten aus je 5 g α Dimethyluracil:

I. 0,867 g Methyloxalursäure
II. 0,88 g „
III. 0,882 g „
IV. 0,912 g „

Dass in der That Methyloxalursäure vorliegt, wird durch den Zerfall in Methylharnstoff und Oxalsäure beim Erhitzen mit Wasser bewiesen.



Noch leichter ist diese Spaltung durch Barythydrat oder Kalkhydrat zu erreichen, welcher Versuch von *Porter* auch beinahe quantitativ durchgeführt werden konnte. Sehr charakteristisch

[1]) Die Analyse ist von *Porter* ausgeführt.

ist die Eigenschaft des Kaliumsalzes der Methyloxalursäure, sich in heissem 90procentigen Alkohol zu lösen und beim Erkalten als Gallerte auszuscheiden. Auch bei grosser Verdünnung gesteht die ganze Lösung. Bei längerem Stehen wird die Gallerte allmählich wieder flüssig, und kleine undurchsichtige weisse Klümpchen scheiden sich aus.

Die Löslichkeit in 90 procentigem Alkohol verwendete ich vorteilhaft zur Reindarstellung der Methyloxalursäure, weil durch den Alkohol eine Trennung des methyloxalursauren von oxalsaurem Kalium leicht zu erreichen ist. Nach der Oxydation des α Dimethyluracils befindet sich die Methyloxalursäure als Kaliumsalz in der Lösung. Dampft man dieselbe ein und kocht mit 90procentigem Alkohol aus, so wird das Kaliumsalz gelöst; ferner geht noch Methylharnstoff, durch Zersetzung der Methyloxalursäure gebildet, in Lösung, während oxalsaures Kalium ungelöst zurückbleibt. Die Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu Gallerte erstarrte, dampfte ich ein, nahm mit wenig Wasser auf und fällte mit 10procentiger Salzsäure die Methyloxalursäure aus, die sofort rein ist. Daher ist das Umkrystallisieren aus Wasser, wobei ein Teil der Säure gespalten wird, überflüssig.

Durch die Oxydation des α Dimethyluracils ist dessen Constitution noch nicht aufgeklärt, da die Constitution der Methyloxalursäure unbekannt ist; wohl aber gelang es mir, durch Oxydation des β Körpers dieselbe sicher zu stellen. Der Versuch wurde ähnlich ausgeführt wie bei der α Verbindung, aber unter schwachem Erwärmen, weil in der Kälte die Oxydation zu langsam vor sich geht.

2 g des β Dimethyluracils löste ich in 50 g heissem Wasser, liess auf etwa 60—70° erkalten und fügte unter gutem Umrühren allmählich 1 Molekül Permanganat als 5procentige Lösung zu, so dass die Temperatur nicht über 70° stieg. Kleine Gasbläschen von eigentümlichem Geruche bildeten sich. Nach völliger Oxydation wurde der Braunstein mit dem Pukallfilter abgesaugt, die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisiert und auf etwa 10 ccm eingedampft. Beim Erkalten schied sich ein bei 173—175° schmelzender Körper aus, welcher durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser gereinigt wurde; der Schmelzpunkt des reinen Produktes ist gleich

176—177°. Die Ausbeuten aus je 2 g β Dimethyluracil schwankten zwischen 0,4—0,43 g Rohprodukt.

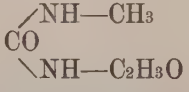
Die Analyse ergab:

I. 0,30515 g : 63,4 cm ^3N bei 15° und 763 mm Druck

II. 0,0811 g : 0,1235 g CO_2 und 0,05 g H_2O

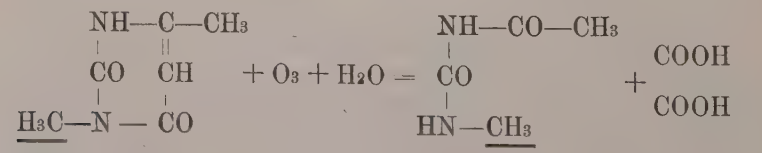
	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_8N_2O_2$
N	24,43	—	24,14
C	—	41,53	41,38
H	—	6,84	6,89

Die Analyse zeigt daher, dass der vorliegende Körper die Zusammensetzung des Methylacetylharnstoffs besitzt. In der Einleitung setzte ich bereits auseinander, dass 2 Methylacetylharnstoffe möglich sind, von denen der eine von *Hofmann* [1])



genauer untersucht ist. Diesen Körper stellte ich mir dar und bestimmte gemeinschaftlich mit meinem Methylacetylharnstoff die Schmelzpunkte beider: sie schmolzen bei 176—177°, während *Hofmann* 180° angiebt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren der beiden Körper gelang es mir nicht, einen anderen Schmelzpunkt zu erhalten. Ferner spaltete ich meinen Körper zwecks Vergleich mit dem *Hofmann*'schen durch concentrierte Salpetersäure [2]) und erhielt Methylharnstoffnitrat. Ich löste etwas Methylacetylharnstoff in wenig heissem Wasser, fügte concentrierte Salpetersäure hinzu und erhitzte einige Minuten zum Sieden; nach dem Erkalten bildeten sich bis 3 cm lange, flache Prismen, welche bei 127—130° schmolzen und aus Methylharnstoffnitrat bestanden.

Durch diese beiden Vergleiche ist genügend die Identität meines Methylacetylharnstoffs mit dem *Hofmann*'schen festgestellt, und daraus folgt ohne Weiteres die Constitution des β Dimethyluracils.



[1]) B. 14, 2725.

[2]) B. 14, 2734.

Die fragliche Methylgruppe nimmt also die Stelle des Imidwasserstoffatoms ein, welches sich zwischen den beiden Carbonylgruppen befindet.

Als ich die Mutterlauge von Methylacetylharnstoff, in welcher sich die anderen Oxydationsprodukte des β Dimethyluracils befinden, mit der berechneten Menge Salzsäure behandelte, schied sich langsam ein krystallinischer Niederschlag aus, der dieselbe Krystallform zeigte, wie Methyloxalursäure. Nach 2 stündigem Stehen war die Ausscheidung vollständig; es wurde nun filtriert, mit wenig Wasser abgedeckt, scharf abgepresst und 2 Tage an der Luft getrocknet. Die Ausbeuten aus je 2 g β Dimethyluracil betrugen 0,4–0,5 g Substanz, welche sich beim Bestimmen des Schmelzpunktes zwischen 180–190° zersetzte, je nach der Art des Erhitzens. Offenbar ist die Substanz Methyloxalursäure. Beim Vergleich der Schmelzpunkte der *Porter*'schen und meiner Methyloxalursäure schmolz mein Körper einige Grade höher, weshalb er noch gereinigt werden musste. Hierzu diente mir, wie ich bereits beim *Porter*'schen Körper angegeben habe, die Eigenschaft des Kaliumsalzes, sich in 90procentigem Alkohol zu lösen. Aus der rohen Methyloxalursäure stellte ich daher wieder das Kaliumsalz dar, indem ich die Säure in Wasser löste, mit Kalilauge neutralisierte und eindampfte. Der Rückstand wurde mit 100 ccm 90 procentigem Alkohol ausgekocht, filtriert und stehen gelassen; beim Erkalten schied sich die charakteristische Gallerte von methyloxalursaurem Kalium aus. Die Gallerte wurde eingedampft auf ca. 8 ccm, eine geringe Menge eines schwer löslichen Körpers abfiltriert und mit 10 procentiger Salzsäure versetzt; die sich ausscheidende Säure war jetzt rein und zeigte gleichen Zersetzungspunkt wie die *Porter*'sche Säure.

Bei den anderen Oxydationen des β Dimethyluracils kochte ich das beim Oxydieren gebildete methyloxalursaure Kalium, ohne erst Methyloxalursäure darzustellen, direkt mit 90 procentigem Alkohol aus, filtrierte, dampfte ein bis auf ein kleines Volumen und versetzte die Lösung mit Salzsäure; die sich ausscheidende Methyloxalursäure war chemisch rein.

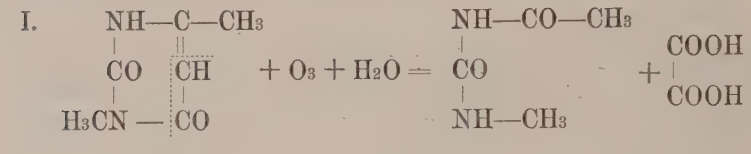
Die Analyse ergab:

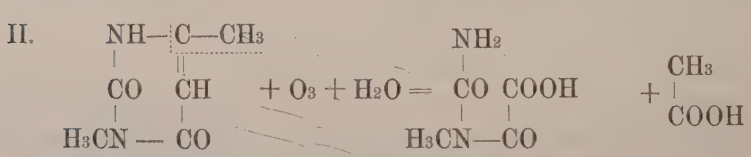
I. 0,23205 g : 37,8 ccm N bei 14° und 767 mm Druck

II. 0,1671 g : 0,20015 g CO_2 und 0,0654 g H_2O

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_6N_2O_4$
N	19,34	—	19,18 %
C	—	32,67	32,84 %
H	—	4,34	4,11 %

Neben dem Methylacetylharnstoff hat sich daher auch Methyloxalursäure gebildet; die Oxydation des β Dimethyluracils ist folglich nach 2 Richtungen verlaufen:





Ausbeuten aus je 2 g β Dimethyluracil:

	Methylacetylharnstoff	Methyloxalursäure
I.	0,413	0,426
II.	0,314	0,508
III.	0,419	0,5
IV.	0,43	0,41
V.	0,41	0,441
VI.	0,368	0,54

Bei der Oxydation des β Dimethyluracils bildeten sich ausser Methylacetylharnstoff und Methyloxalursäure ferner noch Methylharnstoff, Oxalsäure und Kaliumacetat. Diese Körper wurden aus der Mutterlauge der Methyloxalursäure gewonnen. Die saure Lösung neutralisierte ich mit Kalilauge, dampfte ein und behandelte den Rückstand mit wenigen ccm absoluten Alkohol, um den Methylharnstoff zu lösen. Nach dem Filtrieren wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand in einigen Tropfen Wasser gelöst und hieraus durch concentrierte Salpetersäure Methylharnstoffnitrat gefällt. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser erhielt ich den Körper rein vom Schmelzpunkte 128—130°.

Den im absoluten Alkohol unlöslichen Teil kochte ich mit 95 procentigem Alkohol aus, um Kaliumacetat zu lösen. Nach dem Filtrieren wurde der Alkohol verdampft und die Essigsäure mittelst concentrierter Schwefelsäure und Alkohol als Essigäther nachgewiesen.

Das im Alkohol unlösliche Kaliumoxalat wurde in das charakteristische Kalksalz übergeführt.

— — —

Obwohl die Eigenschaften und die Analyse der Methyloxalursäure aus β Dimethyluracil sicher stellen, dass dieser Körper mit der *Porter*'schen Methyloxalursäure identisch ist, so spaltete ich doch der Sicherheit halber auch noch meinen Körper mit Baryt in Methylharnstoff und Oxalsäure: 0,88 g Methyloxalursäure löste ich in 20 g warmem Wasser und fügte eine Lösung von $1^1/_2$ Molekülen Baryt in 15 g Wasser zu. Sofort schied sich ein pulverförmiger Niederschlag von Baryumoxalat aus. Der überschüssige Baryt wurde durch Einleiten von Kohlensäure bis zur neutralen Reaction als Baryumcarbonat ausgefällt und der Niederschlag von Baryumoxalat + -carbonat auf ein getrocknetes und gewogenes Filter gebracht. Die Mutterlauge, welche Methylharnstoff enthält, ging leider durch Versehen verloren. Der Niederschlag auf dem Filter wurde mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen, so dass nur Baryumoxalat zurückblieb. Bei 120° trocknete ich und wog als $BaC_2O_4 . {}^1/_2 H_2O$.

Aus 0,88 g Methyloxalursäure erhielt ich 1,36 g $BaC_2O_4 . {}^1/_2 H_2O$
berechnet 1,41 g „

Die Krystallwasserbestimmung des bei 170° getrockneten Körpers ergab:

1,3024 g $BaC_2O_4 . {}^1/_2 H_2O$ = 0,0504 g H_2O = 3,87 %
berechnet = 3,85 %

Ferner verwandelte ich das entstandene Baryumoxalat noch durch schwaches Glühen in Baryumcarbonat, um sicher festzustellen, dass Oxalsäure vorlag. Ich erhielt auf Baryumoxalat berechnet aus

1,252 g BaC_2O_4 = 1,0945 g $BaCO_3$ = 87,42 % $BaCO_3$
berechnet = 87,55 % „

Um auch Methylharnstoff nachweisen zu können, stellte ich einen zweiten Versuch an. Aus 0,3665 g Methyloxalursäure erhielt ich hier 0,5416 g $BaC_2O_4 . {}^1/_2 H_2O$

berechnet 0,585 g „

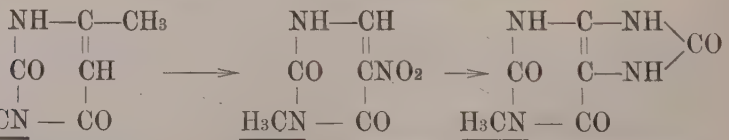
Die Mutterlauge von Baryumoxalat + -carbonat dampfte ich ein, nahm mit einigen ccm absoluten Alkohols den Methylharnstoff auf, filtrierte, verdunstete den Alkohol, löste den Rückstand in wenig Wasser und fällte mit concentrierter Salpetersäure Methylharnstoffnitrat aus. Beim Umkrystallisieren aus wenig Wasser wurde der Körper rein erhalten vom Schmelzpunkte 128—130°.

Gefunden 0,23 g Methylharnstoffnitrat
Berechnet 0,313 g „

Die Analyse ergab:

0,12865 g : 34 cm ^3N bei 14° und 755 mm Druck
gefunden 30,88 % N
berechnet für $C_2N_3H_7O_4$: 30,65 % N

Durch diese Versuche ist die Identität der Methyloxalursäuren aus α und aus β Dimethyluracil vollkommen bewiesen, und da folglich die Stellung der Methylgruppen in beiden gleich ist, so ist auch die Constitution der beiden Dimethyluracile gleich: sie sind wahrscheinlich stereoisomer. Beide Uracile enthalten daher die fragliche Methylgruppe zwischen den beiden Carbonylgruppen. Aus der Constitution des α Dimethyluracils folgt dann, wie in der Einleitung und dem ersten Teile dieser Arbeit angegeben ist, die Constitution des Methylnitrouracils und schliesslich der δ Methylharnsäure.

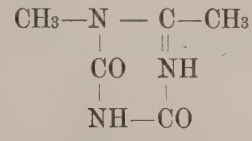


Dimethyluracil Methylnitrouracil δ Methylharnsäure

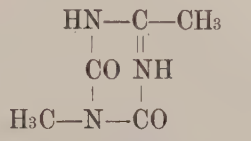
Die Letztere ist somit als 1-Monomethylharnsäure charakterisiert. (Vgl. pag. 8.)

Gegen den so erbrachten Beweis der Structuridentität der beiden Dimethyluracile könnte Folgendes eingewandt werden: Es könnte das β Dimethyluracil eine constant schmelzende

Doppelverbindung von α Dimethyluracil mit einem in reinem Zustande noch unbekannten structurisomeren β Dimethyluracil sein. Letzteres würde dann bei der Oxydation Methylacetylharnstoff liefern und seiner Constitution nach sicher bestimmt sein; die Methyloxalursäure würde aus dem α Dimethyluracil entstehen, und dieses mithin als structurisomer mit β Dimethyluracil aufzufassen sein. Die Formeln für die beiden Körper wären demnach:



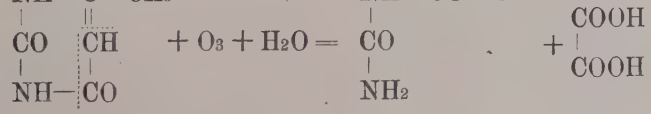
α Dimethyluracil



β Dimethyluracil.

Für diese Annahme würde sprechen, dass unter den Oxydationsprodukten des α Dimethyluracils kein Methylacetylharnstoff, sondern nur Methyloxalursäure gefunden wurde; und dass andererseits die Oxydation des Methyluracils nur nach einer Richtung zu verlaufen schien, indem hier keine Oxalursäure, sondern nur Acetylharnstoff isoliert wurde.

Gegen diesen Einwand spricht aber: 1) Ein Zusammenkrystallisieren isomerer Methylderivate analoger Ureide ist noch nicht beobachtet. 2) Die Ausbeuten an Methyloxalursäure bei der Oxydation des β Dimethyluracils sind ebenso gross wie bei der des α Körpers, während die β Verbindung, als Doppelverbindung angenommen, viel weniger Methyloxalursäure geben müsste. 3) Auch der Einwand gegen die Einheitlichkeit des β Dimethyluracils, der daraus abgeleitet werden könnte, dass die Oxydation des Körpers nach zwei Richtungen verläuft, konnte zurückgewiesen werden. Wie eine genaue Untersuchung nämlich gezeigt hat verläuft auch die Oxydation des Methyluracils nach zwei Richtungen, denn es bilden sich Oxalsäure und Acetylharnstoff einerseits und Oxalursäure und Essigsäure andererseits.

I. 

II. $NH-C-CH_3$ NH_2

$CO \quad CH + O_3 + H_2O = CO \quad COOH + CH_3COOH$

$NH-CO \qquad NH-CO$

Behrend hatte bei der Oxydation des Methyluracils[1]) Acetylharnstoff und ferner einen Körper erhalten, den er nicht weiter untersuchte. Es gelang mir, diesen Körper als oxalursaures Kalium zu charakterisieren.

5 g Methyluracil löste ich in 50 g heissem Wasser und setzte unter gutem Umrühren allmählich die berechnete Menge Permanganat als 5 procentige Lösung zu. Nach dem Absaugen des Braunsteins mit dem Pukallfilter wurde die alkalische Lösung mit Salzsäure neutralisiert und auf 7 ccm eingedampft; beim Erkalten schieden sich Nadeln und Blätter aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser kann man daraus Acetylharnstoff gewinnen, während das ausserdem noch vorhandene oxalursaure Kalium in den Mutterlaugen bleibt. Einfacher aber wird die Trennung der beiden Körper auf folgende Weise erreicht: Durch mehrmaliges Auskochen der Nadeln und Blätter mit 95 procentigem Alkohol ging der ganze Acetylharnstoff in Lösung und wurde durch Verdunsten der filtrierten Flüssigkeit und einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser rein erhalten. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes = 214—215°. Den im Alkohol unlöslichen Teil krystallisierte ich aus heissem Wasser um und erhielt schöne, farblose, compacte Krystalle.

Die Analyse ergab:

I. 0,2406 g gaben bei 120° getrocknet 0,0078 g H_2O;
ferner 0,12235 g K_2SO_4

II. 0,2666 g gaben bei 120° getrocknet 0,0255 g H_2O;
ferner 0,1241 g K_2SO_4

	Berechnet für $C_3N_2O_4H_3K + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	9,57 %	3,24	9,56

	Berechnet für wasserfreies Salz	Gefunden I.	Gefunden II.
K	22,94 %	22,81	23,04

[1]) A. 229, 29.

Das Salz besitzt daher die Zusammensetzung des oxalursauren Kaliums, welches das eine Mal mit $^1/_3$ Molekül, das andere Mal mit 1 Molekül Wasser krystallisierte. *Menschutkin*[1]) hatte gefunden, dass das Salz stets mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisierte und fast gar nicht verwitterte; *Strecker*[2]) dagegen beobachtete, dass sich das Salz bisweilen wasserfrei abschied. Vielleicht wechselt der Wassergehalt, wie ja auch aus meinen Analysen hervorgeht.

Ausbeuten aus je 5 g Methyluracil:

	Acetylharnstoff	Oxalursaures Kalium.
I.	1,26 g	1,2 g
II.	1,1	1,6
III.	1,5	1,6
IV.	1,35	1,1
V.	1,4	1,5

Zur sicheren Feststellung des oxalursauren Kaliums stellte ich aus dem Salze die freie Oxalursäure dar und bestimmte deren Zusammensetzung. Das Kaliumsalz wurde zu diesem Zwecke in heissem Wasser gelöst und Salzsäure zugefügt, worauf sich die sehr schwer lösliche Oxalursäure ausschied. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser abgedeckt, abgepresst und an der Luft getrocknet. Unter dem Mikroskope erschienen die Individuen der Oxalursäure als kleine kokkenartige Gebilde, welche wahrscheinlich von einem Mittelpunkte ausgehende Nadeln sind. Die synthetisch aus Alloxan hergestellte Oxalursäure zeigte gleiche Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse. Die Analyse ergab das erwartete Resultat:

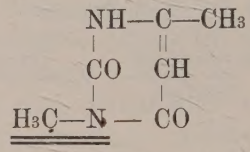
I. 0,1621 g : 0,0494 g H_2O und 0,16345 g CO_2
II. 0,29585 g : 53,8 cm ^3N bei 14° und 762 mm Druck

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_3N_2O_4H_4$
H	3,38	—	3,03 %
C	27,49	—	27,27 %
N	—	21,46	21,21 %

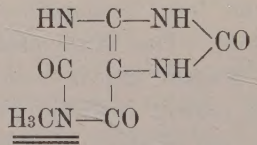
[1]) A. 172, 92.
[2]) Ebenda.

Mit diesem Beweise, dass die Oxydation des Methyluracils auch in 2 Richtungen verläuft wie beim β Dimethyluracil, dürfte der einzige einigermassen begründete Einwand gegen die Einheitlichkeit des β Dimethyluracils hinfällig sein.

Zum Schlusse möchte ich meine Beobachtungen noch kurz zusammenfassen: Es giebt 2 Dimethyluracile, welche als structuridentisch anzusehen sind; beiden kommt die Formel zu:



Daraus ergiebt sich aber mit einer Sicherheit, wie sie durch die zur Zeit verfügbaren Methoden überhaupt zu erreichen ist, dass *v. Loeben's* δ Methylharnsäure als 1-Monomethylharnsäure aufzufassen ist (vgl. pag. 8):



Lebenslauf.

Unterzeichneter ist geboren am 23. Februar 1876 zu Hannover als Sohn des Königl. Lokomotivführers Rud. Dietrich. Er besuchte das Leibniz-Realgymnasium seiner Vaterstadt, das er Ostern 1895 mit dem Zeugniss der Reife verliess, um an der Technischen Hochschule zu Hannover Chemie zu studieren. Im November 1897 bestand er das Diplomvorexamen, im October 1898 das Diplomfachexamen.

Emil Dietrich.